










## USE OF REACTION PRODUCTS OF POLYOLEFINS AND NITROGEN OXIDES OR MIXTURES OF NITROGEN OXIDES AND OXYGEN AS FUEL ADDITIVES

**Patent number:** WO9603479  
**Publication date:** 1996-02-08  
**Inventor:** KROPP RUDOLF [DE]; HICKMANN ECKHARD [DE];  
EBEL KLAUS [DE]; GUENTHER WOLFGANG [DE];  
RATH HANS PETER [DE]; SCHWAHN HARALD [DE]  
**Applicant:** BASF AG [DE]; KROPP RUDOLF [DE]; HICKMANN  
ECKHARD [DE]; EBEL KLAUS [DE]; GUENTHER  
WOLFGANG [DE]; RATH HANS PETER [DE];  
SCHWAHN HARALD [DE]  
**Classification:**  
**- international:** C10L1/22; C10M133/52; C10M133/54; C08F8/30;  
C08F8/32; C10N60/00  
**- european:** C08F8/30; C10L1/14B; C10L1/22A; C10L1/22E2;  
C10L1/22P1C; C10L10/00; C10M133/06; C10M133/32;  
C10M133/52; C10M133/54  
**Application number:** WO1995EP02803 19950718  
**Priority number(s):** DE19944425835 19940721

**Also published as:**

 EP0772664 (A1)  
 US5980594 (A1)  
 DE4425835 (A1)  
 EP0772664 (B1)

**Cited documents:**

 GB1010410  
 FR2687159  
 US3681463  
 FR1437041  
 DE3611230  
more >>

**Abstract of WO9603479**

The invention concerns the use of reaction products of C2-C6 olefin polymers with an average polymerisation degree P of 5 to 100 and nitrogen oxides or mixtures of nitrogen oxides and oxygen as fuel additives, in particular for spark ignition engine fuels.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**PCT**  
WELTORGANISATION  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖ  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C10L 1/22, C10M 133/52, 133/54, C08F 8/30, 8/32 // C10N 60/00</b>		<b>A1</b>	<b>WO 9603479A1</b>
		Veröffentlichungsdatum: 8. Februar 1996 (08.02.96)	
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02803 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juli 1995 (18.07.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 25 835.6 21. Juli 1994 (21.07.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KROPP, Rudolf [DE/DE]; Sprottauer Strasse 2, D-67117 Limburgerhof (DE). HICKMANN, Eckhard [DE/DE]; Kantstrasse 23, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). EBEL, Klaus [DE/DE]; Kranichweg 23, D-68623 Lampertheim (DE). GÜNTHER, Wolfgang [DE/DE]; Hauptstrasse 9, D-67582 Mettenheim (DE). RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, D-67269 Grünstadt (DE). SCHWAHN, Harald [DE/DE]; Schloss Strasse 68, D-69168 Wiesloch (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: USE OF REACTION PRODUCTS OF POLYOLEFINS AND NITROGEN OXIDES OR MIXTURES OF NITROGEN OXIDES AND OXYGEN AS FUEL ADDITIVES (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON UMSETZUNGSPRODUKTEN AUS POLYOLEFINEN UND STICK OXIDEN ODER GEMISCHEN AUS STICKOXIDEN UND SAUERSTOFF ALS ADDITIVE FÜR KRAFTSTOFFE (57) Abstract The invention concerns the use of reaction products of C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> olefin polymers with an average polymerisation degree P of 5 to 100 and nitrogen oxides or mixtures of nitrogen oxides and oxygen as fuel additives, in particular for spark ignition engine fuels. (57) Zusammenfassung Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C <sub>2</sub> - bis C <sub>6</sub> -Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff als Additive für Kraftstoffe, insbesondere für Kraftstoffe für Ottomotoren.			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polyolefinen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff als Additive für Kraftstoffe

5

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem  
10 mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff als Additive für Kraftstoffe sowie diese Umsetzungsprodukte enthaltende Kraftstoffe für Ottomotoren. Weiterhin betrifft die Erfindung aus diesen Umsetzungsprodukten abgeleitete Nitrogruppen enthaltende Alkene und  
15 Aminoalkane, deren Verwendung als Additive für Kraftstoffe und für Schmierstoffe sowie diese Additive enthaltende Kraftstoffe für Ottomotoren und Schmierstoffe.

Vergaser und Einlaßsystem von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren,  
20 werden durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

25

Die Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch fetter, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgase größer  
30 werden und der Benzinverbrauch steigt.

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen verwendet werden (M. Rossenbeck in  
35 Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223 f., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1978).

Je nach Wirkungsweise, aber auch nach dem bevorzugten Wirkort solcher Detergents-Additive unterscheidet man heute zwei  
40 Generationen derartiger Hilfsmittel.

Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindern, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen wieder entfernen, wohingegen die Additive der zweiten Generation beides bewirken können ("keep-clean-" und "clean-up-Effekt") und zwar aufgrund ihrer hervorragenden Thermo-

stabilität, insbesondere auch an Zonen höherer Temperaturen, nämlich an den Einlaßventilen.

Das molekulare Bauprinzip von Kraftstoff-Detergentien kann ver-  
5 allgemeinernd angegeben werden als Verknüpfung polarer Strukturen mit meist höhermolekularen, unpolaren oder lipophilen Resten.

Vertreter der zweiten Additiv-Generation sind oft Produkte auf der Basis von Polyisobutenen im unpolaren Molekülteil. Hier  
10 wieder sind Additive vom Polyisobutylamin-Typ besonders hervorzuheben.

In der US-A 3 576 742 (1) werden Umsetzungsprodukte aus verzweigten langkettigen aliphatischen Olefinen, beispielsweise Poly-  
15 propylen, Polyisobutylene oder Copolymeren aus Ethylen und Isobutylene, und Stickoxiden als Detergentien für Schmierstoffe beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Kraftstoff-  
20 additive, vor allem für Kraftstoffe für Ottomotoren, mit verbesserter Wirkung bereitzustellen. Dabei sollte insbesondere ausgehend von einem Polyolefin in einer einfachen, möglichst einstufigen Reaktion ein Polyolefin-Derivat hergestellt werden, das als Kraftstoffadditiv verwendet werden kann und das gut kontrol-  
25 lierbar und reproduzierbar herzustellen ist.

Demgemäß wurde die Verwendung der eingangs definierten Umsetzungsprodukte als Kraftstoffadditive gefunden.

30 Es war überraschend, daß die Umsetzung der Polymerisate von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad  $P = 5$  bis 100 mit Stickoxiden oder Stickoxid-Sauerstoff-Gemischen ein Produkt ergibt, das hervorragende Eigenschaften als Kraftstoffadditiv besitzt, obwohl das Produkt keine basische N-Gruppe ent-  
35 hält. Ein Vorteil gegenüber dem bisherigen zweistufigen Verfahren zur Herstellung von (aminhaltigen) Kraftstoffadditiven auf Basis von Polyolefinen ist die einfache, einstufige Darstellungsweise.

Als C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefin können Ethylen, Propen, 1-Buten, 2-Buten,  
40 Isobuten, 1,3-Butadien, 1-Penten, 2-Penten, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten, 1,3-Pentadien, 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Methyl-1-penten, 2-Methyl-2-penten, 2-Methyl-3-penten, 2-Methyl-4-penten, 3-Methyl-1-penten, 3-Methyl-2-penten, 2-Ethyl-1-buten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 1,3-Hexadien, 2,4-Hexa-  
45 dien, 1,5-Hexadien oder 1,3,5-Hexatrien verwendet werden. Es können auch Mischungen der genannten Olefine eingesetzt werden. Be-

## 3

vorzugt werden Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien oder Mischungen hieraus.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man als
- 5 Kraftstoffadditive Umsetzungsprodukte, welche auf Polymerisaten von Isobuten basieren, wobei bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% des Isobutens durch andere C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefine, insbesondere durch Propen, 1-Buten, 2-Buten oder 1,3-Butadien oder einer Mischung hieraus, als Comonomere ersetzt sein können.
- 10 Die Polymerisation der genannten C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefine erfolgt in der Regel nach üblichen Methoden. Die Polymerisate weisen aufgrund von Kettenabbruchreaktionen endständige ( $\alpha$ -ständige),  $\beta$ -ständige und innerständige Doppelbindungen auf, wobei die  $\beta$ -ständigen und
- 15 insbesondere die endständigen Doppelbindungen die Reaktionszentren für die Umsetzung mit den Stickoxiden darstellen.
- Der mittlere Polymerisationsgrad P liegt bei 5 bis 100, vorzugsweise 8 bis 80, insbesondere 10 bis 60, vor allem 15 bis 40. Wie
- 20 stets bei derartigen Polymerisationen erhält man Polymere mit einem bestimmten Polymerisationsgradspektrum. Die Streuung ist jedoch im Hinblick auf die Eigenschaften der Umsetzungsprodukte mit Stickoxiden bzw. Stickoxid-Sauerstoff-Gemischen ohne erkennbaren Einfluß, so daß es nur auf den mittleren Polymerisations-
- 25 grad P ankommt, der beispielsweise durch Viskositätsmessungen auch während der Polymerisation laufend ermittelt und gesteuert werden kann.
- In Korrelation mit dem mittleren Polymerisationsgrad P weisen die
- 30 beschriebenen Polyolefine Kohlenstoffzahlen von 10 bis ca. 600, vorzugsweise 24 bis ca. 320, insbesondere 40 bis ca. 240, und mittlere Molekulargewichte (zahlengemittelt) von 140 bis 8400, vorzugsweise 330 bis 4500, insbesondere 560 bis 3400, auf.
- 35 Für die Umsetzung zu den beschriebenen Produkten kommen als Stickoxide vor allem Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>), Distickstofftrioxid (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Distickstofftetraoxid (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), Gemische dieser Stickoxide untereinander sowie Gemische dieser Stickoxide mit Sauerstoff, insbesondere NO mit Sauerstoff und NO<sub>2</sub>
- 40 mit Sauerstoff, in Betracht. Bei Mitverwendung von Sauerstoff macht dieser im Gemisch mit den Stickoxiden 1 bis 70 Vol.-%, insbesondere 5 bis 50 Vol.-% aus. Das Stickoxid-Sauerstoff-Gemisch kann auch noch Inertgase, z.B. Stickstoff, enthalten; dies tritt beispielsweise auf, wenn man Stickoxid-Luft-Gemische verwendet.

Die Umsetzung zu den beschriebenen Produkten kann drucklos oder unter Druck, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

5 Um einen quantitativen Umsatz zu erzielen, werden die Stickoxide im Molverhältnis Polyolefine zu Stickoxid von 1 : 2 bis 1 : 4, vorzugsweise 1 : 2,2 bis 1 : 3,3 zugegeben. Ein größerer Überschuß schadet nicht.

10 Die Temperatur ist unkritisch. Sie kann im Bereich von -30° bis 150°C variiert werden. Bevorzugt arbeitet man bei -10° bis 100°C, insbesondere bei 25°C bis 80°C.

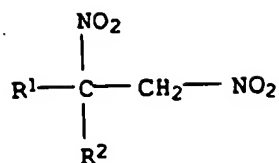
Die Umsetzung wird in vorteilhafter Weise in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt. Dafür eignen sich beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Isooctan oder ein n-Alkan-Gemisch (z.B. C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>), chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan oder tert.-Butylmethylether, Ester wie Essigsäureethylester oder Benzoesäuremethylester, Amide wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon sowie Säuren wie Essigsäure. Da die Reaktionsprodukte als Kraftstoffadditive Verwendung finden sollen, arbeitet man zweckmäßigerweise im gleichen Lösungsmittel, in dem es auch dem Kraftstoff zugesetzt wird. Im allgemeinen betragen die Lösungsmittelmengen 50 bis 90 Gew.-% des Gesamtansatzes. Es kann aber auch ohne Lösungsmittel gearbeitet werden.

Der Zusatz einer geringen Menge Wasser (etwa 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Polyolefin), um eventuell gebildeten Nitritester zu hydrolysieren, schadet nicht.

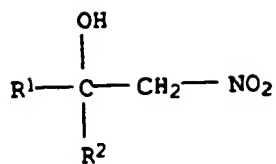
Die Aufarbeitung eines Reaktionsansatzes geschieht meist in der Weise, daß entweder kurz im Vakuum auf 40 bis 50°C erhitzt oder mit Wasser gerührt und anschließend eine Phasentrennung vorgenommen wird. Beide Maßnahmen haben das Ziel, Reste von Stickoxiden aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.

In der Regel fällt das beschriebene Umsetzungsprodukt, insbesondere wenn NO<sub>2</sub> als Stickoxid eingesetzt oder mitverwendet wurde, in Form einer Mischung verschiedener Nitrogruppen enthaltender Alkane an, wobei diese Mischung als Hauptkomponenten die Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II

5



(I)



(II)

10

in denen

$\text{R}^1$  einen langkettigen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 600, vorzugsweise 22 bis 320, insbesondere 38 bis 240 C-Atomen bezeichnet und

15

$\text{R}^2$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_3$ -Alkyl steht,

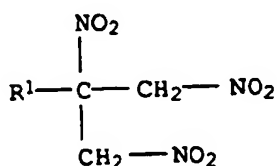
enthält.

20

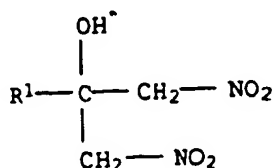
Der Rest  $\text{R}^1$  entspricht den oben genannten Strukturen für eingesetzten  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_6$ -Olefin-Polymerisate.  $\text{R}^2$  steht vorzugsweise für Wasserstoff, Ethyl und insbesondere Methyl.

25 Als weitere Komponenten werden hierbei (für den Fall  $\text{R}^2 = \text{Methyl}$ ) oft Verbindungen der allgemeinen Formeln III und IV gefunden:

30



(III)



(IV)

35

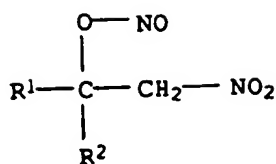
Als Nebenprodukte lassen sich in einigen Fällen - je nach eingesetzten Stickoxiden oder Stickoxid-Sauerstoff-Gemischen - die folgenden Verbindungen V bis VIII nachweisen:

40

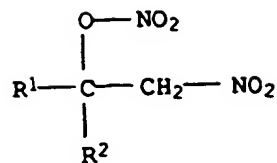
45



5

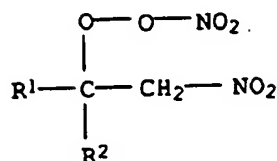


(V)



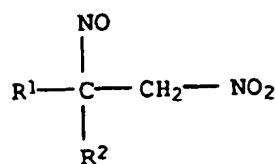
(VI)

10



15

(VII)



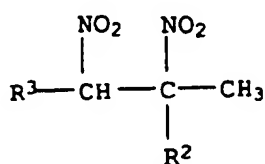
(VIII)

20 Die Verbindungen I bis IV bilden in der Regel die wesentlichen Komponenten des beschriebenen Umsetzungsproduktes. Die Verbindung I und II machen meist einen Anteil von 25 bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 bis 85 Gew.-% des beschriebenen Umsetzungsproduktes aus.

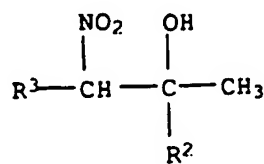
25

Als weitere Strukturen können die zu den Verbindungen I bis VIII analogen Strukturen IX bis XVI, welche auf Polyolefinen mit  $\beta$ -ständiger Doppelbindung basieren, auftreten:

30



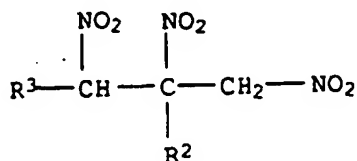
(IX)



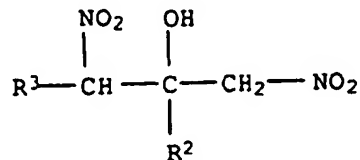
(X)

35

40



(XI)

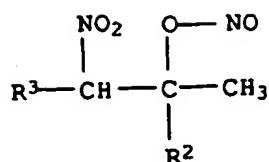


(XII)

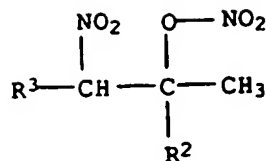
45

7

5

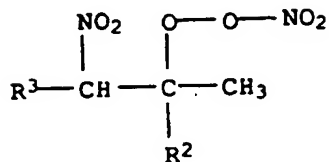


(XIII)

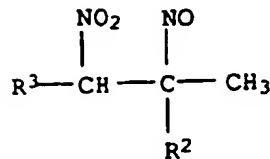


(XIV)

10



(XV)



(XVI)

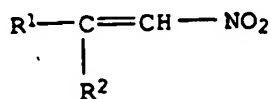
15

Dabei stellt der Rest  $\text{R}^3$  einen um ein Kohlenstoffatom oder eine  
20  $\text{CH}_2$ -Gruppe verkürzten Rest  $\text{R}^1$  dar.

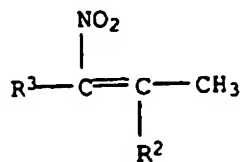
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Umsetzungspro-  
dukte aus den beschriebenen Polyolefinen und Stickoxiden und Sau-  
erstoff, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung  
25 mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene umgewandelt worden  
sind, sowie deren Verwendung als Kraft- und Schmierstoffadditive.

Als Strukturen für solche Folgeprodukte kommen insbesondere die  
Verbindungen XVII und XVIII

30



(XVII)



(XVIII)

35

40 in Betracht, wobei XVII ursprünglich aus einem Polyolefin mit  
endständiger Doppelbindung und XVIII ursprünglich aus einem Poly-  
olefin mit  $\beta$ -ständiger Doppelbindung entstanden ist. Auch die  
Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen II, IV, X und XII kön-  
nen Nebenprodukte solcher nachgeschobenen Eliminierungsreaktionen  
45 sein. In der Regel liegt als Produkt der Eliminierungsreaktion

eine Mischung verschiedener Species vor, in der XVII und/oder XVIII oft die Hauptkomponenten bilden.

Derartige Eliminierungsreaktionen werden unter den hierfür üblichen Bedingungen durchgeführt. Als Basen setzt man beispielsweise Alkalimetallhydroxide wie NaOH oder KOH, Alkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Natriumisopropylat oder Kalium-tert.-butylat oder insbesondere Alkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat ein.

Die so erhaltenen Nitrogruppen enthaltenden Alkene eignen sich als Zwischenprodukte zur Herstellung entsprechender als Kraft- und Schmierstoffadditive wirksamer Polyisobutenamine oder sind selbst als Kraft- und auch als Schmierstoffadditive wirksam.

Die beschriebenen Umsetzungsprodukte aus Polyolefinen und Stickoxiden oder Stickoxid-Sauerstoff-Gemischen werden aufgrund ihrer Eigenschaften als Detergenzien und Dispergatoren in Kraftstoffen, insbesondere in Kraftstoffen von Ottomotoren, eingesetzt.

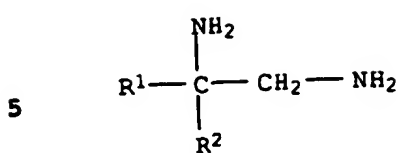
Werden die beschriebenen Umsetzungsprodukte, die Nitroalkane darstellen, nach üblichen Methoden zu den entsprechenden Aminoalkanen hydriert, erhält man ebenfalls als Kraft- und Schmierstoffadditive wirksame Verbindungen. Derartige Aminoalkane weisen hauptsächlich die folgende Strukturen XIX bis XXVI auf.

30

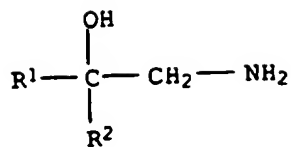
35

40

45

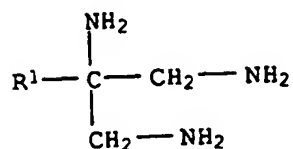


(XIX)



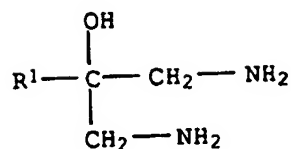
(XX)

10



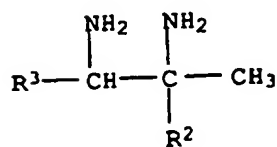
15

(XXI)



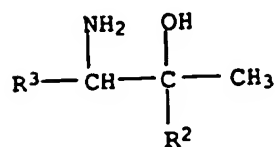
(XXII)

20



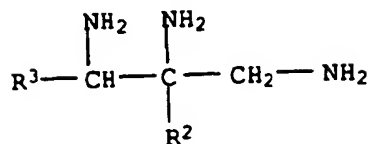
25

(XXIII)



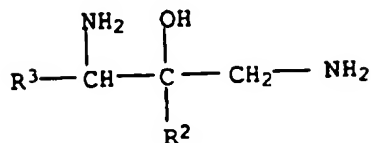
(XXIV)

30



35

(XXV)

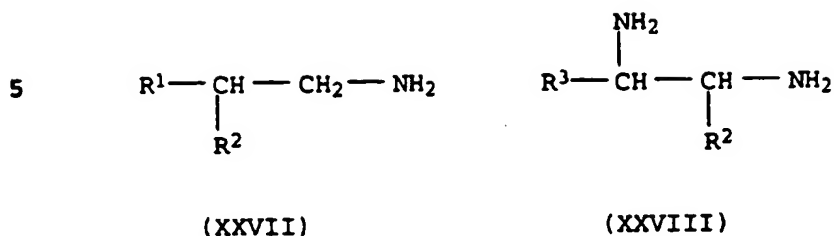


(XXVI)

Auch aus den Folgeprodukten XVII und XVIII lassen sich entsprechende Aminoalkane der Struktur XXVII und XXVIII herstellen:

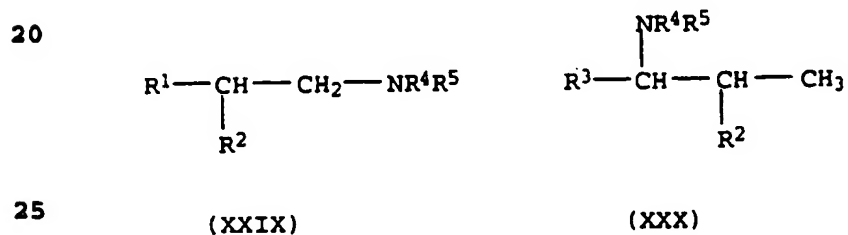
40

45

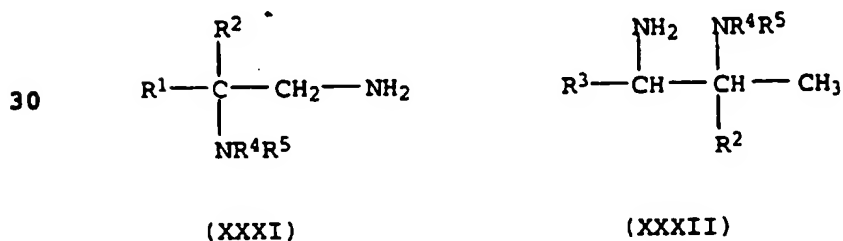


10

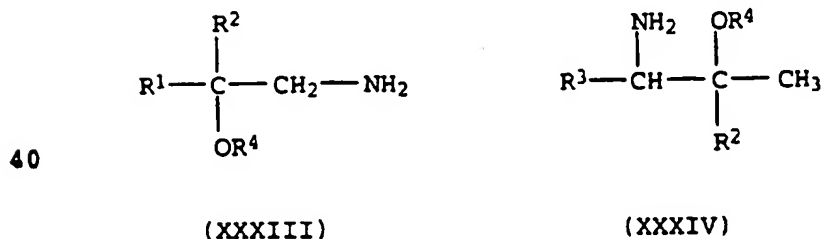
Durch geeignete Funktionalisierung der Doppelbindung in XVII bzw. XVIII wie Addition von Aminen  $\text{HNR}^4\text{R}^5$  oder Alkoholen  $\text{R}^4\text{-OH}$  oder  
 15 Spaltung zu Aldehyden und Addition von Aminen  $\text{HNR}^4\text{R}^5$  an diese Aldehyde und nachfolgende Hydrierung sind auch die folgenden Strukturen XXIX bis XXXIV zugänglich:



25



35



45  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  bezeichnen hierbei organische Reste allgemein, wobei  $\text{R}^5$  auch für Wasserstoff stehen kann, insbesondere sind hier  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylreste,  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkenylreste,  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_8$ -Cycloalkyl-

reste, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Aralkylreste und gegebenenfalls substituierte C<sub>6</sub>-bis C<sub>14</sub>-Arylreste gemeint.

Man gibt die beschriebenen Umsetzungsprodukte den Kraftstoffen  
5 bevorzugt in einer Menge von 10 bis 5000 ppm, insbesondere 50 bis 1000 ppm zu.

Sollen in erster Linie die dispergierenden Eigenschaften der  
erfindungsgemäßen Stoffe genutzt werden, so kann man sie auch mit  
10 herkömmlichen Detergenzien als zusätzlichen Additiven kombinieren.

Als Detergens-Komponente in der Mischung mit den erfindungsgemäßen Stoffen als Dispergatoren kann prinzipiell jedes bekannte  
15 der hierfür geeigneten Produkte eingesetzt werden, wie sie z.B. bei J. Falbe, U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag Stuttgart, 1978, S. 223f., oder bei K. Owen, Gasoline and Diesel Fuel Additives, John Wiley & Sons, 1989, S. 23ff., beschrieben sind.

20 Vorzugsweise verwendet man N-haltige Detergenzien, z.B. Verbindungen, die eine Amin- oder Amid-Gruppe enthalten. Insbesondere geeignet sind Polyisobutylamine gemäß EP-A 0 244 616, Ethylendiamintetraessigsäureamide und/oder -imide gemäß  
25 EP-A 0 188 786 oder Polyetheramine gemäß EP-A 0 356 725, wobei auf die Definitionen in diesen Literaturstellen Bezug genommen wird.

Soll in erster Linie die Detergens-Wirkung der beschriebenen Umsetzungsprodukte genutzt werden, so können diese Stoffe auch mit  
30 Trägerölen kombiniert werden. Derartige Trägeröle sind bekannt, insbesondere eignen sich Trägeröle auf Polyglykolbasis, z.B. entsprechende Ether und/oder Ester, wie sie in der US-A 5 004 478 oder der DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Auch Polyoxyalkylen-  
35 monoole mit Kohlenwasserstoffendgruppen (US-A 4 877 416) oder Trägeröle, wie sie in der DE-A 41 42 241 offenbart sind, können eingesetzt werden.

Als Kraftstoffe für Ottomotoren kommen verbleites und insbesondere unverbleites Normal- und Superbenzin in Betracht. Die  
40 Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol oder tert.-Butanol sowie Ether, z.B. Methyl-tert.-butylether, enthalten. Neben den beschriebenen Umsetzungsprodukten enthalten die Kraftstoffe in der  
45 Regel noch weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxidantien und/oder weitere Detergentien.

## 12

Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze organischer Carbonsäuren, die durch entsprechende Struktur der Ausgangsverbindungen zur Filmbildung neigen. Auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

Die Prüfung der Produkte auf Eignung als Kraftstoffadditive erfolgte mittels Motorentests; in Prüfstandsversuchen gemäß CEC-10 F-04-A-87 wurde die keep-clean-Wirkung bei Einlaßventilen (1,2 l-Opel-Kadett-Motor) getestet.

## Herstellungsbeispiele

15 Sämtliche Prozentangaben in den Beispielen beziehen sich auf das Gewicht.

## Beispiel 1

20 In einem Rührkolben wurden 254 g Oligopropen mit einem mittleren Molgewicht von 1168 ( $P = 28$ ) und einer Bromzahl von 12,6 und 300 g tert.-Butyl-methyl-ether unter Rühren bei 40°C innerhalb 2 h mit 25 g (0,54 Mol) Stickstoffdioxid behandelt. Nach dem Strippen des überschüssigen Stickstoffdioxids mit Stickstoff wurde das Reaktionsgemisch mit 100 g Wasser versetzt und 2 h bei 50-60°C gerührt. Die Phasentrennung ergab 505 g einer organischen Schicht, aus der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 278 g Produkt erhalten wurde.

30 Die Elementaranalyse ergab:

80,2 % C; 13,4 % H; 4,5 % O; 1,6 % N.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte als Hauptkomponenten die Verbindungen 35 1,2-Dinitro-oligo-propan und 1-Nitro-2-hydroxy-oligo-propan im Gew.-Verhältnis 52 : 48.

## Beispiel 2

40 In einem Rührkolben wurden 720 g Polyisobuten mit einem hohen Anteil an  $\beta$ -ständigen und einem geringen Anteil an endständigen Doppelbindungen (Indopol®H 100; mittleres Molgewicht 930,  $P = 17$ ; Bromzahl 22,4) und 820 g Mihagol®M (n-Paraffin-Gemisch,  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{13}$ ) gerührt und bei 40°C innerhalb 4 h mit 115 g (2,5 Mol) Stickstoffdioxid behandelt. Nach dem Strippen des überschüssigen Stickstoffdioxids mit Stickstoff wurde das Reaktionsprodukt mit 350 g Wasser versetzt und 3 h bei 60°C gerührt. Nach der Phasentrennung

## 13

wurde nochmals mit Wasser gerührt und anschließend die organische Phase im Vakuum kurz andestilliert. Man erhielt 1570 g Produkt als klare Lösung. Mittels präparativer Chromatographie wurde ein Umsatz des eingesetzten Polyisobutens von 94 % ermittelt.

5

Die Elementaranalyse zeigte folgendes Ergebnis:

81 % C; 14,1 % H; 3,0 % O; 1,2 % N.

- 10 Wurde die Reaktion in tert.-Butyl-methyl-ether ausgeführt und nach der Aufarbeitung das Lösungsmittel abdestilliert, dann zeigte das lösungsmittelfreie Produkt folgende Analyse:

80,0 % C; 13,4 % H; 4,7 % O; 2 % N.

15

Beispiel 3

- In einem Rührkolben wurden 500 g Copolymer aus 70 % Isobuten und 30 % 1,3-Butadien (mittleres Molgewicht 700, Bromzahl 60) und 890 g tert.-Butyl-methyl-ether gerührt und bei 30 bis 48°C innerhalb 2,5 h mit 240 g (5,2 Mol) Stickstoffdioxid behandelt. Nach dem Strippen des überschüssigen Stickstoffdioxids mit Stickstoff wurde die Reaktionsproduktlösung mit 700 g Wasser versetzt und 3 h bei 55°C gerührt. Die Phasentrennung ergab 1449 g einer organischen Schicht, aus der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 645 g Produkt erhalten wurde. Die Elementanalyse ergab:

69,5 % C; 10,5 % H; 14,4 % O; 5,4 % N.

## 30 Anwendungsbeispiele

Keep-clean-test bei Einlaßventilen

- Die Motorversuche wurden mit einem Opel-Kadett 1,2 l-Motor (nach CEC F-04-A-87) durchgeführt.

Eingesetzter Kraftstoff: Euro-Super bleifrei

40

45



5	Bei- spiel Nr.	Additiv aus Bei- spiel Nr.	Dosierung [ppm]	Einlaßventilablagerungen [mg]*			
				Ventil 1	Ventil 2	Ventil 3	Ventil 4
	4	1	200	50 (278)	36 (132)	38 (191)	178 (180)
10	5	1	400	12 (278)	13 (132)	15 (191)	23 (180)
	6	2	200	4 (277)	2 (175)	3 (183)	5 (337)

\*Werte ohne Additiv (Blindversuch) in Klammern

Die Ergebnisse zeigen deutlich die ventilreinigende Wirkung der  
15 erfindungsgemäßen Additive.

20

25

30

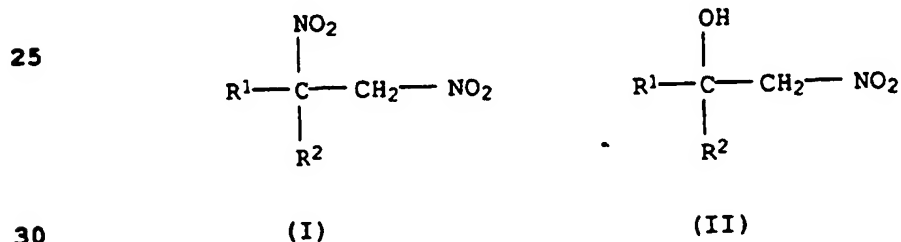
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>-bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff als Additive für Kraftstoffe.
2. Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von Isobuten, wobei bis zu 50 Gew.-% des Isobutens durch andere C<sub>2</sub>-bis C<sub>6</sub>-Olefine als Comonomere ersetzt sein können, mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1.
3. Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>-bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei diese Umsetzungsprodukte in Form einer Mischung verschiedener Nitrogruppen enthaltender Alkane vorliegen und diese Mischung als Hauptkomponenten die Verbindung der allgemeinen Formel I und II



in denen

- 35 R<sup>1</sup> einen langkettigen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 600 C-Atomen bezeichnet und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl steht,

40 enthält.

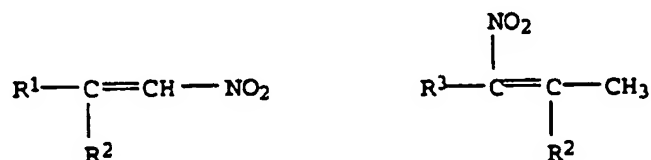
4. Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>-bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei diese Umsetzungsprodukte im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit

## 16

Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene umgewandelt worden sind.

5. Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene umgewandelt worden sind.
6. Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene umgewandelt worden sind, welche hauptsächlich die Strukturen XVII und/oder XVIII

20



25

(XVII)

(XVIII)

in denen

- R<sup>1</sup> einen langkettigen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 600 C-Atomen bezeichnet,
- R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl steht und
- R<sup>3</sup> einen um ein Kohlenstoffatom oder eine CH<sub>2</sub>-Gruppe verkürzten Rest R<sup>1</sup> darstellt,
- aufweisen.

7. Verfahren zur Herstellung von Nitrogruppen enthaltenden Alkenen, dadurch gekennzeichnet, daß man Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß Anspruch 1 oder 2 im Anschluß an ihre Bildung einer Eliminierung mit Basen unterwirft.

## 17

8. Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei diese Umsetzungsprodukte im Anschluß an ihre Bildung durch Hydrierung in Aminoalkane umgewandelt worden sind.
9. Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Hydrierung in Aminoalkane umgewandelt worden sind.
10. Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Hydrierung hauptsächlich in eines oder mehrere Aminoalkane der Strukturen XIX bis XXVI

20

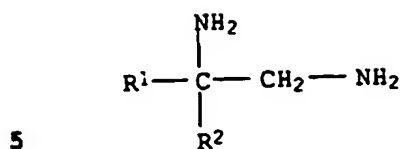
25

30

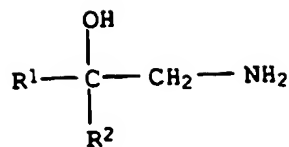
35

40

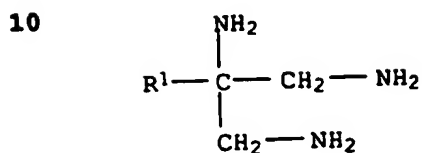
45



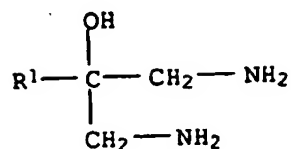
(XIX)



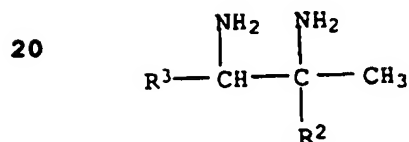
(XX)



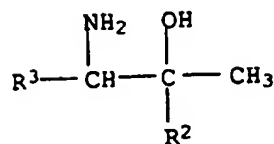
(XXI)



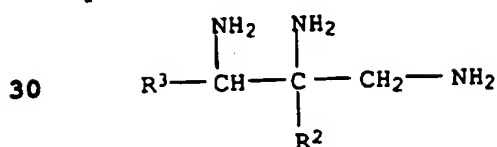
(XXII)



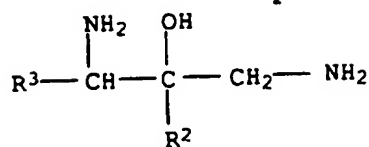
(XXIII)



(XXIV)



(XXV)



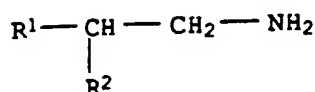
(XXVI)

35

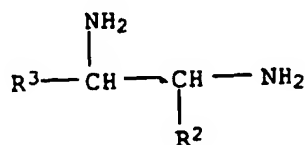
in denen die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> die in Anspruch 6 genannten Bedeutungen haben, umgewandelt worden sind.

- 40 11. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkanen, dadurch gekennzeichnet, daß man Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß Anspruch 1 oder 2 im Anschluß an ihre
- 45 Bildung hydriert.

12. Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei diese Umsetzungsprodukte im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene und danach durch Hydrierung in Aminoalkane umgewandelt worden sind.
13. Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene und danach durch Hydrierung in Aminoalkane umgewandelt worden sind.
14. Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene und danach durch Hydrierung hauptsächlich in Aminoalkane der Strukturen XXVII und/oder XXVIII



(XXVII)



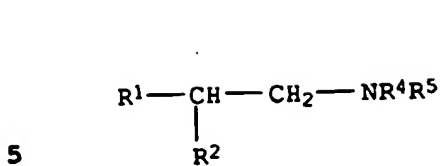
(XXVIII)

- in denen die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> die in Anspruch 6 genannten Bedeutungen haben, umgewandelt worden sind.

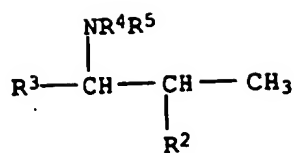
15. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkanen, dadurch gekennzeichnet, daß man Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß Anspruch 1 oder 2 im Anschluß an ihre Bildung einer Eliminierung mit Basen unterwirft und die gebildeten Nitrogruppen enthaltenden Alkene danach hydriert.

## 20

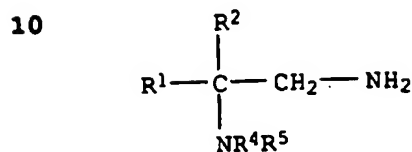
16. Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei diese Umsetzungsprodukte im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene und danach durch Addition von Aminen oder Alkoholen und nachfolgende Hydrierung oder durch Spaltung zu Aldehyden und Addition von Aminen an diese Aldehyde und nachfolgende Hydrierung in Aminoalkane umgewandelt worden sind.
17. Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene und danach durch Addition von Aminen oder Alkoholen und nachfolgende Hydrierung oder durch Spaltung zu Aldehyden und Addition von Aminen an diese Aldehyde und nachfolgende Hydrierung in Aminoalkane umgewandelt worden sind.
18. Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene und danach durch Addition von Aminen der Formel HNR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> oder Alkoholen der Formel R<sup>4</sup>-OH und nachfolgende Hydrierung oder durch Spaltung zu Aldehyden und Addition von Aminen der Formel HNR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> an diese Aldehyde und nachfolgende Hydrierung in Aminoalkane umgewandelt worden sind, welche hauptsächlich eine oder mehrere der Strukturen XXIX bis XXXIV



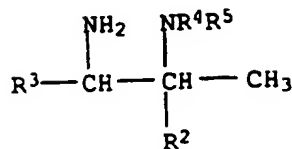
(XXIX)



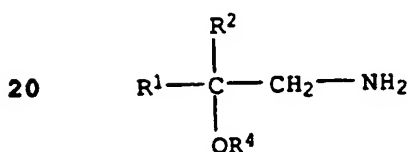
(XXX)



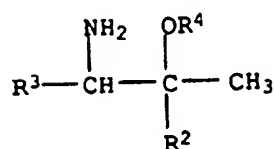
(XXXI)



(XXXII)



(XXXIII)



(XXXIV)

25

30 in denen die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> die in Anspruch 6 genannten Bedeutungen haben sowie R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylreste, C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenylreste, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylreste, C<sub>7</sub>- bis C<sub>18</sub>-Aralkylreste oder gegebenenfalls substituierte C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Arylreste bezeichnen, wobei R<sup>5</sup> auch für Wasserstoff stehen kann, aufweisen.

35 19. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkanen, dadurch gekennzeichnet, daß man Umsetzungsprodukte aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß Anspruch 1 oder 2 im Anschluß an ihre

40 Bildung einer Eliminierung mit Basen unterwirft und die gebildeten Nitrogruppen enthaltenden Alkene danach durch Addition von Aminen oder Alkoholen und nachfolgende Hydrierung oder durch Spaltung zu Aldehyden und Addition von Aminen an diese Aldehyde und nachfolgende Hydrierung in Aminoalkane um-

45 wandelt.

45



## 22

20. Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>-  
bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5  
bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und  
Sauerstoff gemäß den Ansprüchen 5 bis 7, 9 bis 11, 13 bis 15  
5 und 17 bis 19 als Additive für Schmierstoffe.
21. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend wirksame Mengen von  
Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen  
mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und  
10 Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff ge-  
mäß den Ansprüchen 1 bis 19.
22. Schmierstoffe, enthaltend wirksame Mengen von Umsetzungspro-  
dukten aus Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem  
mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden  
15 oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß den An-  
sprüchen 5 bis 7, 9 bis 11, 13 bis 15 und 17 bis 19.

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Patent No.

PCT/EP 95/02803

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C10L1/22 C10M133/52 C10M133/54 C08F8/30 C08F8/32  
 //C10N60/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10L C10M C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,1 010 410 (ATLANTIC REFINING COMP.) 17 November 1965	1,3-11, 21
Y	see the whole document ---	16-22
Y	FR,A,2 687 159 (BP) 13 August 1993 see the whole document ---	16-22
X	US,A,3 681 463 (LEE) 1 August 1972  see the whole document ---	1,2,8,9, 11,20-22
X	FR,A,1 437 041 (CALIFORNIA RES.) 20 July 1966	1,5-7, 12,13, 15,20,21
Y	see page 2, column 1, paragraph 4 ---	14,22
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 November 1995

Date of mailing of the international search report

14.11.95.

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intn Application No  
PCT/EP 95/02803

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE,A,36 11 230 (BASF) 8 October 1987 cited in the application see the whole document ---	14,22
X	US,A,3 282 983 (LACHOWICZ ET AL.) 1 November 1966 see the whole document ---	1
Y	US,A,3 510 531 (LARKIN ET AL.) 5 May 1970 see the whole document ---	4-7, 20-22
X	US,A,3 799 751 (LACHOWICZ ET AL.) 26 March 1974 see the whole document ---	4-7, 20-22
X	US,A,3 689 561 (LEE ET AL.) 5 September 1972 see the whole document ---	1,2,21
X	US,A,3 449 437 (LEE) 10 June 1969 see the whole document ---	1,2,21
X	BE,A,652 991 (BASF) 11 March 1965 see the whole document ---	1,2,9
A	US,A,3 576 742 (HONNEN ET AL.) 27 April 1971 cited in the application see the whole document -----	1-22

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 95/02803

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-1010410		BE-A- 636129 DE-A- 1443380 FR-A- 1372681 NL-A- 296871	24-10-68 04-01-65
FR-A-2687159	13-08-93	NONE	
US-A-3681463	01-08-72	NONE	
FR-A-1437041	20-07-66	DE-B- 1289354 US-A- 3342570	19-09-67
DE-A-3611230	08-10-87	DK-B- 169584 EP-A,B 0244616 JP-A- 62241992 US-A- 4832702	12-12-94 11-11-87 22-10-87 23-05-89
US-A-3282983	01-11-66	NONE	
US-A-3510531	05-05-70	NONE	
US-A-3799751	26-03-74	NONE	
US-A-3689561	05-09-72	NONE	
US-A-3449437	10-06-69	US-A- 3328463	27-06-67
BE-A-652991	11-03-65	DE-B- 1298711	
US-A-3576742	27-04-71	NONE	

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Int. .onales Zeichen  
PCT/EP 95/02803

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C10L1/22 C10M133/52 C10M133/54 C08F8/30 C08F8/32  
//C10N60/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C10L C10M C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB,A,1 010 410 (ATLANTIC REFINING COMP.) 17.November 1965	1,3-11, 21
Y	siehe das ganze Dokument	16-22
Y	FR,A,2 687 159 (BP) 13.August 1993 siehe das ganze Dokument	16-22
X	US,A,3 681 463 (LEE) 1.August 1972 siehe das ganze Dokument	1,2,8,9, 11,20-22
X	FR,A,1 437 041 (CALIFORNIA RES.) 20.Juli 1966	1,5-7, 12,13, 15,20,21
Y	siehe Seite 2, Spalte 1, Absatz 4	14,22
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6.November 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14 -11- 1995

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De La Morinerie, B

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE,A,36 11 230 (BASF) 8.Oktober 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	14,22
X	US,A,3 282 983 (LACHOWICZ ET AL.) 1.November 1966 siehe das ganze Dokument ---	1
Y	US,A,3 510 531 (LARKIN ET AL.) 5.Mai 1970 siehe das ganze Dokument ---	4-7, 20-22
X	US,A,3 799 751 (LACHOWICZ ET AL.) 26.März 1974 siehe das ganze Dokument ---	4-7, 20-22
X	US,A,3 689 561 (LEE ET AL.) 5.September 1972 siehe das ganze Dokument ---	1,2,21
X	US,A,3 449 437 (LEE) 10.Juni 1969 siehe das ganze Dokument ---	1,2,21
X	BE,A,652 991 (BASF) 11.März 1965 siehe das ganze Dokument ---	1,2,9
A	US,A,3 576 742 (HONNEN ET AL.) 27.April 1971 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-22

# INTERNATIONALE RESEARCHERBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. Anzeichen

PCT/EP 95/02803

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-1010410		BE-A- 636129 DE-A- 1443380 FR-A- 1372681 NL-A- 296871	24-10-68 04-01-65
FR-A-2687159	13-08-93	KEINE	
US-A-3681463	01-08-72	KEINE	
FR-A-1437041	20-07-66	DE-B- 1289354 US-A- 3342570	19-09-67
DE-A-3611230	08-10-87	DK-B- 169584 EP-A,B 0244616 JP-A- 62241992 US-A- 4832702	12-12-94 11-11-87 22-10-87 23-05-89
US-A-3282983	01-11-66	KEINE	
US-A-3510531	05-05-70	KEINE	
US-A-3799751	26-03-74	KEINE	
US-A-3689561	05-09-72	KEINE	
US-A-3449437	10-06-69	US-A- 3328463	27-06-67
BE-A-652991	11-03-65	DE-B- 1298711	
US-A-3576742	27-04-71	KEINE	